

⑫ 公開特許公報(A)

平3-120378

⑪ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月22日

C 23 C 22/10
B 05 D 5/06
7/14B 8928-4K
A 6122-4F
8720-4F※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 遠赤外線放射板の製造方法

⑮ 特 願 平1-254863

⑯ 出 願 平1(1989)9月29日

⑰ 発 明 者 中 川 善 隆 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰ 発 明 者 出 口 武 典 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰ 発 明 者 酒 井 武 雄 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰ 発 明 者 田 中 英 俊 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑰ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

⑰ 代 理 人 弁理士 進 藤 満

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

遠赤外線放射板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 最上層にNiを5%以上含有するZn-Ni合金めっき鋼板を1~20%のリン酸および0.5~1.0%の過酸化水素を溶解したpH3以下の水溶液で化学処理した後、Crを1~40g/l含有するpH

1.5以下の水溶液で化学処理し、その後、表面に黒色アクリル樹脂皮膜を0.1~5μm形成することを特徴とする遠赤外線放射板の製造方法。

(2) 黒色アクリル樹脂皮膜として、樹脂100重量部当たり黒色顔料を0.1~10重量部含有するものを形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の遠赤外線放射板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、放射特性の優れた遠赤外線放射板の製造方法に関する。

(従来技術)

近年、熱器具の分野では遠赤外線放射特性を有する部材が使用されている。この遠赤外線放射部材として、従来より使用されているのは、金属板やセラミック板などの基材に遠赤外線放射性を有するセラミックのペースト塗料やフリットを塗布して、それを高温焼成することによりセラミック層を形成したものである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このようにして基材に遠赤外線特性を有するセラミック層を形成したものは、セラミック層の加工性が劣るため、熱器具部材などに加工すると、セラミック層にクラックが生じたり、剥離してしまう。このため、熱器具部材を製造する場合には、基材を目的の形状に加工した後セラミック層の形成を行わなければならない、生産率が低いという欠点があった。

本発明は、従来の遠赤外線放射板の上記のような欠点があったので、新規なる遠赤外線放射板の製造方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、黒色化処理を施したZn-Ni合金めっき鋼板表面に黒色アクリル樹脂皮膜を形成し、加工性の優れた遠赤外線放射板を得ることができるようにした。

すなわち、本発明は、最上層にNiを5%以上含有するZn-Ni合金めっき鋼板を1~20%のリン酸および0.5~10%の過酸化水素を溶解したpH3以下の水溶液で化学処理した後、Crを1~40g/l含有するpH1.5以下の水溶液で化学処理し、その後、表面に黒色アクリル樹脂皮膜を0.1~5μm形成する方法により遠赤外線放射板を製造するようにした。

なお、遠赤外線の波長範囲については、従来より波長の下限があいまいであるが、本明細書では波長2.5μm以上を遠赤外線とする。

Ni含有量5%以上のZn-Ni合金めっき鋼板を1~20%のリン酸および0.5~10%の過酸化水素を溶解したpH3以下の水溶液で化学処理すると、金属Niおよび酸化Niを含有する酸化亜鉛とリン酸亜鉛とからなる黒色皮膜が表面に形成される。

色化して、色ムラとなる。この色ムラは、めっき鋼板の製造ロットにより表面性状が若干異なるため、ロットにより差がある。

また、黒色皮膜は、耐食性が良好でないため、白錆が容易に発生し、黒色が損なわれ、また、強度も弱いため、加工の際傷が生じて、白色のめっき層が露出し、外観が低下してしまう。

しかし、Crを1~40g/l含有するpH1.5以下の水溶液で後処理すると、皮膜表層の粗大なリン酸亜鉛結晶部分は溶解、除去され、これと同時にクロム酸皮膜が形成され、白錆発生による黒色の低下も防止できる。この後処理でCr含有量が1g/l未満では十分なクロム酸皮膜を形成できず、40g/lを超えると、水溶液の取り扱いが困難になる。また、pHが1.5を超えると、リン酸亜鉛結晶の溶解が困難になる。

Zn-Ni合金めっき鋼板を酸化処理して、表面に黒色皮膜を形成する方法としては、陽極処理する方法があるが、過酸化水素により酸化したものは、陽極処理で酸化したものより遠赤外線放射率が高

ここで、Zn-Ni合金めっき鋼板のNi含有量を5%以上にしたのは、5%未満であると、十分な黒色皮膜を形成できないからである。また、水溶液のリン酸濃度を1~20%にしたのは、1%未満であると、リン酸塩が十分析出せず、20%を超えると、めっき層が過剰に溶解され、めっき層の耐食性が低下してしまう。過酸化水素濃度を0.5~10%にしたのは、0.5%未満であると、酸化力が不足するため、十分黒色化できず、10%を超えると、水溶液の取り扱いが困難になる。さらに、水溶液のpHを3以下にしたのは、pHがこれより高いと、めっき層のエッチング作用やリン酸塩の析出が遅くなり、黒色化に時間を要するからである。

しかし、この方法での化学処理の際、めっき層より水溶液中に亜鉛が溶出するが、この亜鉛濃度が高くなると、めっき層表面でのリン酸亜鉛濃度が過飽和になるため、めっき層表面にリン酸亜鉛の粗大な結晶が析出し、表面の凹凸が激しくなる。このため、光は乱反射され、その部分の外観が白いのである。

この黒色皮膜の形成されためっき鋼板は、加熱(250℃)すると、第1図に示すように、遠赤外線を放射し、その放射率は高い。

また、黒色アクリル樹脂皮膜を表面に形成すると、製造ロットによる色ムラや加工の際黒色皮膜に生じる傷を防止でき、遠赤外線放射率も、加熱(250℃)すると、例えば、第2図に示すように、向上する。

黒色アクリル樹脂皮膜の樹脂として(A)一般式 $CH_2=CR_1-COOR_2$ (式中R₁はH、CH₃、R₂はCが1~8のアルキル基)で示される単量体の1種または2種以上1~95重量%と、(B)α、β不飽和カルボン酸単量体3~20重量%と、(C)これらの単量体と共重合可能な単量体0.1~50重量%とを[但し(A)、(B)および(C)の合計は100重量%]乳重合して得られる固形分当りの樹脂10~200の共重合体樹脂で、樹脂中にシランカップリング剤または/およびチタネートカップリング剤、シリカゾル、固形潤滑剤および潤滑油から

なる混合潤滑剤、クロム酸塩、微粒子黒色顔料を配合したものを用いるのが好ましい。

ここで共重合体樹脂を構成する一般式 $CH_2=CR_1-COOR_2$ 単量体の例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどを、また α 、 β 不飽和カルボン酸単量体の例としてはアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などを、さらにこれらの単量体と共重合可能な単量体の例としてはスチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどを挙げるができる。

共重合体樹脂の酸価を固形分当り10~200にするのは、10未満であると耐水性はよいが、遠赤外線放射特性や銅板に対する密着性が劣り、200を越えると、耐水性が劣って耐食性が低下するとともに、遠赤外線放射特性も低下する。この酸価については、とくに15~100にすると、樹脂皮膜は、遠赤外線放射特性、耐食性、密着性

これらのカップリング剤の配合量は、一方または両方を配合する場合とも、共重合体樹脂100重量部に対して0.05~1.0重量部配合するのが好ましい。0.05重量部未満であると添加効果が認められず、1.0重量部を越えるとシランカップリング剤の場合、皮膜にハジキが発生し、チタンカップリング剤の場合は、樹脂のゲル化が促進され、ともに遠赤外線放射特性が低下する。これらのカップリング剤を配合すると、樹脂皮膜と下地(めっき層)に存在する水分との間に-Si-O-結合、-Ti-O-結合が生じ、皮膜を強固に付着させる。

シリカゾルは、遠赤外線放射特性を付与するとともに、樹脂皮膜を硬くして、銅板加工の際皮膜に傷が付きにくいようにするために配合するもので、その配合量は、共重合体樹脂100重量部当たり10~60重量部にするのが好ましい。10重量部未満では遠赤外線放射特性を示さず、また、皮膜硬度も不十分である。一方、60重量部を越えると、密着性の低下が大きくなる。

が良好になるので、その範囲にするのが好ましい。

シランカップリング剤やチタネートカップリング剤は、樹脂の増粘防止、皮膜密着性向上および遠赤外線放射特性向上のために配合する。シランカップリング剤としては種々のタイプのものがあるが、水分散性もしくは水溶性のものであれば、モノマータイプ[例えばビニルトリ(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン]、オリゴマータイプ(例えば、グリシド系のもの)、樹脂変性タイプ(例えばアクリル変性のもの、エポキシ変性のもの)、カチオン系タイプのものなどいずれでも使用できる。また、チタネートカップリング剤も水分散性もしくは水溶性のものであれば用いることができ、好ましいものを挙げればテトラ(2,2-ジアリルオキシシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネートなどがある。

固体潤滑剤および潤滑油からなる混合潤滑剤は、樹脂皮膜に潤滑性を付与し、加工の際皮膜に傷が生じないようにするため配合する。ここで、かかる混合潤滑剤を使用するのは、いずれか一方を使用する場合より潤滑効果が大きいからである。

固体潤滑剤としては、水分散性が良好で、しかも安価で、皮膜中に含有させても皮膜の耐食性、密着性、耐候性などを低下させず、樹脂皮膜に遠赤外線放射特性を付与するもの、例えば、黒鉛が好ましい。

固体潤滑剤の粒径は、平均粒径で0.3~1.0 μ mのもの好ましい。0.3 μ m未満であると粒子が樹脂皮膜表面よりあまり突出しないため、潤滑効果が小さく、1.0 μ mを越えると皮膜の平滑性が損なわれる。

潤滑油としても、皮膜に対する影響が固体潤滑剤と同様のものを使用するのが好ましい。このような潤滑油としては、パラフィンオイル、シリコンオイル、ネオペンチルポリオール脂肪酸エステルなどがあり、混合使用も可能である。

混合潤滑剤の配合量は、共重合体樹脂100重量部当たり3～15重量部にするのが好ましい。3重量部未満であると添加効果が認められず、15重量部を超えると皮膜密着性が低下する。

クロム酸塩は、樹脂皮膜に耐食性を付与するために配合する。樹脂にクロム酸塩を添加すると、通常酸化されて、樹脂の耐食性、耐候性などが低下するが、本発明の樹脂の場合、水酸基を有していないため、酸化されるようなことがない。このクロム酸塩としては、水溶性で、安価なものが好ましく、例えば、クロム酸バリウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸マグネシウム、重クロム酸カリウム、クロム酸カルシウム、クロム酸亜鉛、クロム酸マンガン、クロム酸ニッケル、クロム酸コバルト、クロム酸ストロンチウム、重クロム酸バリウムなどが適している。配合量としては、共重合体樹脂100重量部当たり0.1～50重量部にするのが好ましい。0.1重量部未満であると耐食性改善効果が小さく、50重量部を超えると皮膜の加工性が低下する。

たは/およびチタネートカップリング剤0.1～40g/ℓ、シリカゾル1～400g/ℓ、混合潤滑剤0.3～200g/ℓ、クロム酸塩0.2～200g/ℓ、微粒子黒色顔料0.2～200g/ℓにすれば、形成できる。

(実施例)

実施例1

Ni含有量が12%のZn-Ni合金めっき鋼板(めっき付着量20g/m²)をリン酸、過酸化水素および亜鉛イオンを含む水溶液に浸漬して黒色化皮膜を形成した後、Cr含有酸性水溶液で処理し、その後黒色顔料を含有するアクリル樹脂皮膜を形成した。そして、樹脂皮膜形成後に遠赤外線放射率、色差計によるL値(黒色程度)、色ムラおよび樹脂皮膜密着性を調査した。

第1表にこの結果を示す。また、第3図に比較例16を250℃に加熱した場合の遠赤外線放射率を示す。

なお、上記項目の調査は次のようにして行った。

(1)遠赤外線放射率

黒色顔料は、樹脂皮膜に遠赤外線放射特性を付与するとともに、めっき層の黒色化皮膜の色が処理条件やめっき層組成のわずかな相違に起因して変化するので、色調を均一にするために配合する。この顔料としては、遠赤外線放射特性の観点から、カーボンブラックが好ましく、大きさは平均粒径で1μm以下、好ましくは0.1μm以下の微粒子のものが適している。また、配合量は共重合体樹脂100重量部当たり0.1～10重量部にする。0.1重量部未満であると、遠赤外線放射特性が失われ、色調の統一も不十分となり、10重量部を超えると皮膜の耐食性や密着性が低下する。

樹脂皮膜厚は、通常、0.1～5μm、好ましくは0.5～2.5μmにする。0.1μm未満では遠赤外線放射特性がえられず、耐食性、耐傷付き性等の特性が十分発揮されない。一方、5μmを超えると抵抗溶接性が不良になる。

本発明の遠赤外線放射特性を有する樹脂皮膜は、塗布前の溶液の状態での組成を共重合体樹脂200～400g/ℓ、シランカップリング剤ま

フーリエ変換赤外分光光度計でまず波長λにおける分光反射率を γ_λ を測定して、次にその γ_λ を放射率 $\epsilon_\lambda = 1 - \gamma_\lambda$ に代入して、放射率 ϵ_λ 求め、さらにこれを次式に代入して全放射率 ϵ を算出した。

$$\epsilon = \int_0^\infty \epsilon_\lambda \frac{E_{\lambda d} d\lambda}{E_{\lambda} d\lambda} = \int_{2.5}^{25} \epsilon_\lambda \frac{E_{\lambda} d\lambda}{E_{\lambda} d\lambda}$$

ただし、 E_λ : 波長λにおける放射量

E_{λ} : 波長λにおける黒体の放射量

測定波長: $2.5 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 25 \mu\text{m}$

(2)色ムラ

◎ L値の最大値、最小値が平均値の±0.5以下

○ L値の最大値、最小値が平均値の±1以下

△ L値の最大値、最小値が平均値の±2以下

× L値の最大値、最小値が平均値の±2を上回る

(3)樹脂皮膜密着性

エリクセン押し出し試験機による10mm押し出

し試験と密着折り曲げ試験とを行い、試験部にセロテープの貼付け、剥離のテーピング試験を行い、皮膜の剥離程度を次の基準で評価した。

- 全く剥離なし
 △ 一部剥離した
 × 全面剥離した

第 1 表

区分	NO	リン酸濃度 (%)	過酸化水素 濃度 (%)	クロム水溶液		黒色アクリル樹脂皮膜		L 値	色ムラ	遠赤外線 放射率 (%)	樹脂皮膜 密着性
				Cr (g/l)	pH	膜厚 (μm)	黒色顔料 (重量部)				
実 施 例	1	5	5	10	1	2	5	20	○	80	○
	2	10	2	10	1	2	5	20	○	80	○
	3	10	5	10	1	1	1	20	○	80	○
	4	10	5	10	1	1	5	20	○	80	○
	5	10	5	10	1	1	10	20	○	85	○
	6	10	5	10	1	2	1	20	○	85	○
	7	10	5	10	1	2	5	20	○	90	○
	8	10	5	10	1	2	10	20	○	90	○
	9	10	5	9	1.5	2	10	20	○	90	○
	10	10	5	20	0.5	2	10	20	○	90	○
比 較 例	11	0.5	5	10	1	2	10	22	○	60	○
	12	10	0.1	10	1	2	10	25	△	50	○
	13	10	5	5	2	2	10	20.5	×	75	○
	14	10	5	10	1	2	0	20.5	△	60	○
	15	10	5	10	1	0	0	19	○	40	△
例	16	陽極電解処理				クリアー樹脂皮膜 2 μm		20.5	○	40	○
	17	陽極電解処理				リチウムシリケート皮膜 1 μm		21	○	40	○

(注 1) アクリル樹脂はアクリル酸ブチル 40%、メタクリル酸メチル 50%、メタクリル酸 10% の共重合体である。

(注 2) 黒色顔料はカーボンブラックで、配合量は樹脂 100 重量部当たりである。

(注 3) 陽極電解処理 電解液組成: NaNO_3 , 0.5 mol/l、 HNO_3 酸性、pH 2

電解条件: 60 A/dm²、9000 c/dm²、30℃

(注 4) 比較例 NO. 17 は Zn-0.3%Co-0.05%Mo 合金めっき鋼板である。

実施例 2

実施例 1 における H08 の黒色化皮膜形成条件
 [リン酸 10%、過酸化水素 5%、クロム酸水溶液 (Cr10g/l, pH 1)] で黒色皮膜を形成した
 Zn-Ni 合金めっき鋼板 (実施例 1 と同じ) に黒色顔料、その他添加剤を含有するアクリル樹脂皮膜を形成し、実施例 1 と同様の調査を実施した。

第 2 表にこの結果を示す。

第 2 表

区分	NO	黒色アクリル樹脂皮膜						L 値	色ムラ	遠赤外線放射率 (%)	樹脂皮膜密着性
		共重合体樹脂組成	シランカップリング剤	シリカゾル	潤滑剤	黒色顔料	膜厚 (μm)				
実施例	21	アクリル酸ブチル 40%	0.5	20	10	10	2	20	◎	90	◎
	22	メタクリル酸メチル 50%	0	20	10	10	2	20	◎	70	×
	23	メタクリル酸 10%	0.5	0	10	10	2	20	○	70	△
	24	アクリル酸 45%	0.5	20	0	10	2	20	○	65	△
	25	メタクリル酸 55%	0.5	20	10	10	2	20	○	75	×

(注 1) 黒色顔料はカーボンブラックである。

(注 2) 潤滑剤は黒鉛とシリコンオイルを混合使用した。

(注 3) 実施例 NO. 24、25 で使用したアクリル樹脂の酸価は 0 である。

(注 4) シランカップリング剤、シリカゾル、潤滑剤および黒色顔料の配合量は樹脂 100 重量部当たりである。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、加工性に優れた遠赤外線放射板を製造することができる。従って、単に加工するだけで熱器具の部材を製造でき、部材の生産性を向上させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、Zn-Ni合金めっき鋼板を1~20%のリン酸および0.5~10%の過酸化水素を溶解したpH3以下の水溶液で化学処理した後、Crを1~40g/l含有するpH1.5以下の水溶液で化学処理して黑色皮膜を形成したものを250℃に加熱した場合の遠赤外線波長と放射率との関係を示すグラフである。第2図は、第1図の黑色皮膜を形成したZn-Ni合金めっき鋼板の表面に黑色アクリル樹脂皮膜を形成したものを250℃に加熱した場合の遠赤外線波長と放射率の関係を示すグラフである。第3図は、Zn-Ni合金めっき鋼板を陽極処理して表面に黑色皮膜を形成し、さらに、その表面にクリアーアクリル樹脂皮膜を形成したものを250℃に加熱した場合の遠赤外線波長と

放射率の関係を示すグラフである。

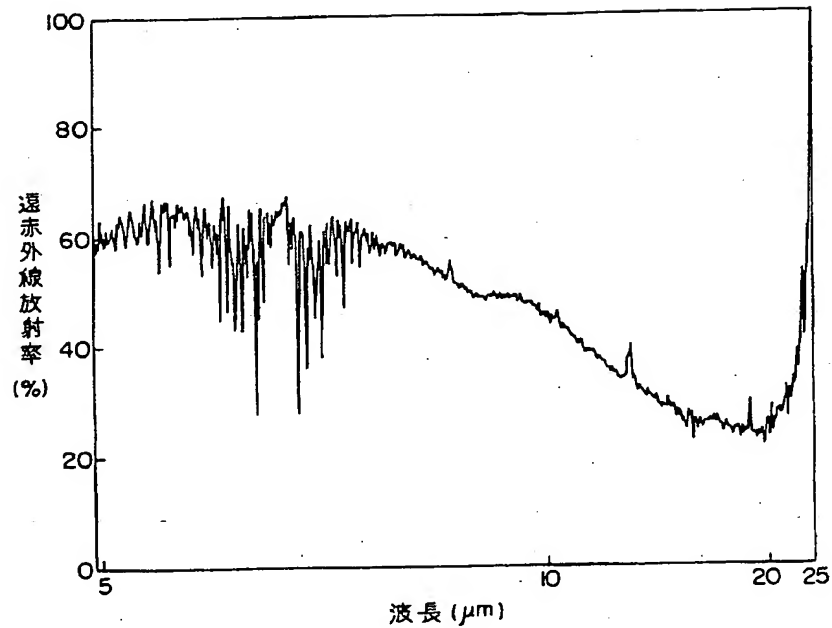
特許出願人

日新製鋼株式会社

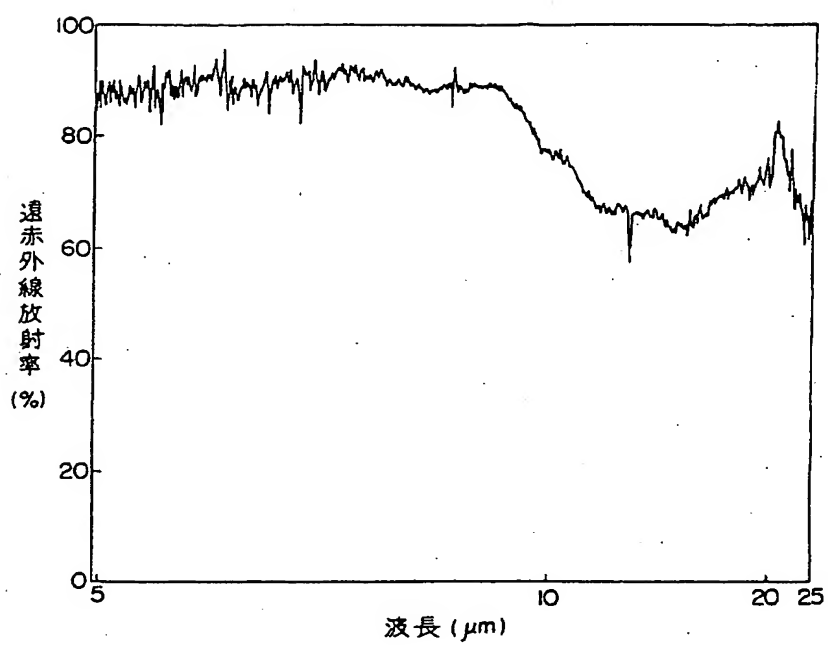
代理人

進藤 満

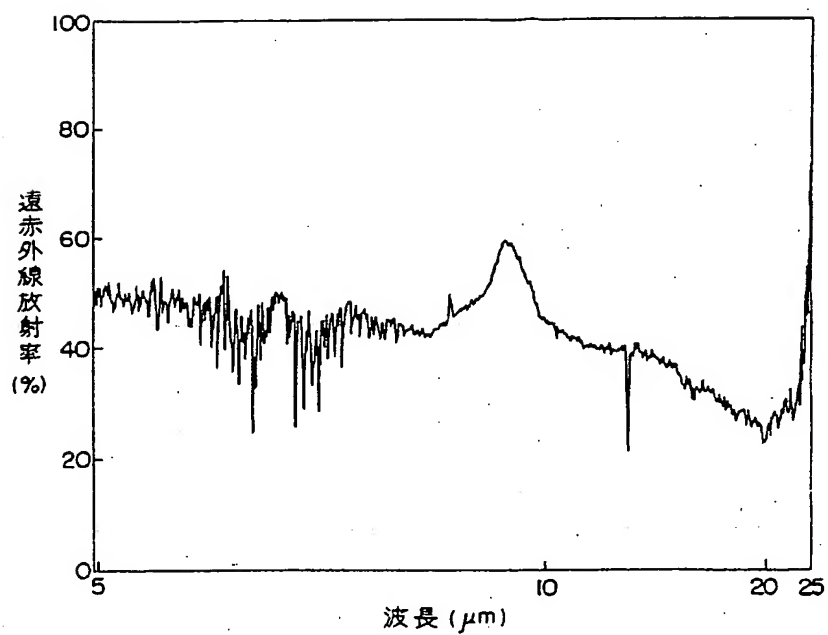
第1図



第 2 図



第 3 図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

B 05 D 7/24
C 23 C 22/24

識別記号

3 0 2 P

庁内整理番号

8720-4F
8928-4K